

## CROSSLINKABLE COMPOSITION AND CROSSLINKED PRODUCT OBTAINED THEREFROM

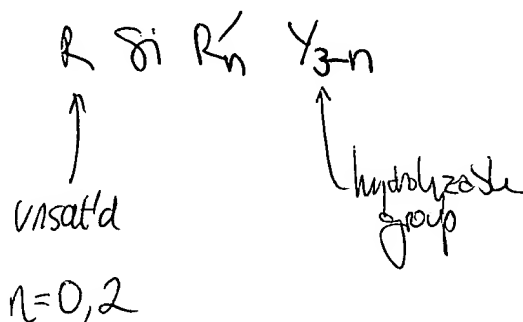
Patent Number: JP58132032  
 Publication date: 1983-08-06  
 Inventor(s): NISHITANI YOSHINORI; others: 02  
 Applicant(s): MITSUBISHI YUKA KK  
 Requested Patent: X JP58132032  
 Application Number: JP19820013948 19820130  
 Priority Number(s):  
 IPC Classification: C08L9/06 ; C08K9/06 ; C08L23/02 ; C08L25/06 ; C08L91/02  
 EC Classification:  
 Equivalents: JP1916328C, JP3049927B

### Abstract

**PURPOSE:** A crosslinkable composition excellent in heat distortion resistance and compression set at high temperatures, prepared by modifying a composition containing a hydrogenated derivative of a specified block copolymer with an unsaturated silane compound.

**CONSTITUTION:** 0.5-10pts.wt. unsaturated silane compound of formula II (wherein R is an ethylenically unsaturated hydrocarbyl or a hydrocarboxy, R' is an aliphatic saturated hydrocarbyl, Y is a hydrolyzable organic group and n is 0-2) and 0.01-5pts.wt. radical generator are added to 100pts.wt. composition prepared by mixing (i) 100pts.wt. hydrogenated-derivative of a block copolymer of formula I (wherein A is a polymer block of a monovinyl-substituted aromatic hydrocarbon, B is an elastomeric polymer block of a conjugated diene and n is 1-5) with (ii) 10-400pts.wt. hydrocarbon oil, (iii) 0-200pts.wt. olefin resin and/or styrene resin and (iv) 0-900pts.wt. inorganic filler (e.g.  $\text{CaCO}_3$ ). The resulting mixture is kneaded with heating at a temperature above the decomposition temperature of the radical generator to effect modification.

Data supplied from the esp@cenet database - 12



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—132032

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和58年(1983)8月6日

C 08 L 9/06

C A M

6681—4 J

発明の数 2

C 08 K 9/06

7342—4 J

審査請求 未請求

C 08 L 23/02

6609—4 J

25/06

7016—4 J

91/02

6958—4 J

(全 9 頁)

⑮ 架橋性組成物およびその架橋体

株式会社樹脂開発研究所内

⑯ 特 願 昭57—13948

⑰ 発 明 者 白石雅夫

⑱ 出 願 昭57(1982)1月30日

四日市市東邦町1番地三菱油化

⑲ 発 明 者 西谷吉憲

⑳ 出 願 人 三菱油化株式会社

四日市市東邦町1番地三菱油化

東京都千代田区丸の内2丁目5

株式会社樹脂開発研究所内

番2号

㉑ 発 明 者 出口自治夫

㉒ 代 理 人 弁理士 厚田桂一郎

四日市市東邦町1番地三菱油化

明 細 書

1. 発明の名称

架橋性組成物およびその架橋体

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 一般式  $A-(B-A)_n$

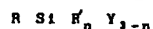
(ここで、Aはモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロック、Bは共役ジエンのエラストマー性重合ブロックであり、nは1～5の整数。)で表わされるブロック共重合体の水素添加誘導体100重量部、

(b) 炭化水素油10～400重量部、

(c) オレフィン系樹脂および/またはスチレン系樹脂0～200重量部、

(d) 無機充填剤0～200重量部

からなる組成物が、一般式



(ここで、Rはエチレン性不飽和炭化水素基または炭化水素オキシ基、R'は脂肪族飽和炭化水素基、Yは加水分解可能な有機基であり、nは0、1または2である。)で表わされる不飽和シラン化合物により変性されていることを特徴とする架橋性組成物。

物により変性されていることを特徴とする架橋性組成物。

(2) シラン変性可能成分100重量部に対し不飽和シラン化合物0.5～10重量部およびラジカル発生剤0.01～5重量部を添加し、ラジカル発生剤の分解温度以上に加熱して変性された、特許請求の範囲第(1)項に記載の架橋性組成物。

(3) 一般式  $A-(B-A)_n$  で表わされるブロック共重合体の共役ジエン重合体ブロックBが実質的に完全に水素化され、かつ、モノビニル置換芳香族重合体ブロックAの芳香族性不飽和結合の75%以上が水素化された水素添加誘導体である、特許請求の範囲第(1)項に記載の架橋性組成物。

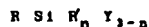
(4) (a) 一般式  $A-(B-A)_n$

(ここで、Aはモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロック、Bは共役ジエンのエラストマー性重合ブロックであり、nは1～5の整数。)で表わされるブロック共重合体の水素添加誘導体100重量部、

(b) 炭化水素油10～400重量部、

(c) オレフィン系樹脂および／またはスチレン系樹脂 0～200重量部、

(d) 無機充填剤 0～900重量部からなる組成物が、一般式



(ここで、Rはエチレン性不飽和炭化水素基または炭化水素オキシ基、Rは脂肪族飽和炭化水素基、Yは加水分解可能な有機基であり、nは0、1または2である。)で表わされる不飽和シラン化合物により変性された架橋性組成物をシラノール結合触媒の存在下に水分と接触せしめることにより架橋され、沸騰キシレンによる10時間の抽出後、80メツシュ金網を通過の高分子ゲル分率が20～90重量%であることを特徴とする架橋体。

(5) シラン変性可能成分100重量部に対し不飽和シラン化合物0.5～10重量部およびラジカル発生剤0.01～5重量部を添加し、ラジカル発生剤の分解温度以上に加熱して変性された、特許請求の範囲第(4)項に記載の架橋体。

### 3. 発明の詳細な説明

ゲメントとしてのポリオレフィン系ゴムとを熔融混練によつて複合化したもの、またはこの熔融混練時にゴム部分を架橋せしめたものであつて、比較的安価で、耐熱性、耐候性にすぐれている反面、軟質のものが得られず、最も柔軟なものでもJIS-A硬度(JIS-K-6301)で70程度であり、一般の加硫ゴムのJIS-A硬度の60に比してまだ硬すぎる。また、JIS-A硬度70附近の低硬度領域における引張強度は25～45kg/cm<sup>2</sup>で、加硫ゴムの約100kg/cm<sup>2</sup>に比してかなり強度が低い。更に、最近多くの加硫ゴム用途で要求される高温時の圧縮永久歪が100℃×22時間で55%程度あり、加硫ゴムにおける40%前後に比べ大幅に劣っている。

ポリエステル系TPPEやポリウレタン系TPPEもまた、その市販品中最も柔軟なものでもJIS-A硬度が80～90で、加硫ゴムに比べて非常に硬く、加硫ゴムの用途分野に適さない。更にポリエステル系TPPEは加水分解しやすく耐熱水性が悪く、ポリウレタン系TPPEは成形加工性およ

本発明は耐熱変形性、高温における圧縮永久歪が著しく優れた、新規なエラストマー状のシラン変性された架橋性組成物およびそれから得られる架橋体に関するものである。

近年、ゴム的な軟質材料であつて、加硫工程を要せず、熱可塑性樹脂と同様な成形加工性を有する熱可塑性エラストマー(以下TPPEと略称する)が、自動車部品、家電部品、電線被覆、梱包、雑貨等の分野で注目されている。

このようなTPPEには、現在、ポリオレフィン系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリスチレン系等の種々の形式のポリマーが開発され、市販されている。

しかしながら、これらのTPPEは、ゴムとしての広い用途分野の1つである加硫ゴムの用途において、品質面で加硫ゴムの水準には達しておらず、従つて加硫ゴム分野への利用は極めて限定されている。

例えば、ポリオレフィン系TPPEは、ハードセグメントとしてのポリオレフィン樹脂とソフトセ

グメントと問題がある。

一方、スチレン・ブタジエンブロックポリマー(SBS)やスチレン・イソプレンブロックポリマー(SIS)等のポリスチレン系TPPEは、前記の他のTPPEに比べて柔軟性に富み、常温で良好なゴム弾性を有する。即ち、25℃における圧縮永久歪が小さい。また成形加工性、特に射出成形性に優れているという特徴を有するが、ポリマー内にポリブタジエンブロックあるいはポリイソプレンブロックに二重結合を有しているため、耐熱老化性(熱安定性)および耐候性に問題がある。

スチレンと共役ジエンのブロック共重合体の分子内二重結合を水素添加することによつて、熱安定性の向上したエラストマーを得ることができる。しかしながら、この水素添加物は高温時のゴム弾性が不十分で、加熱加圧変形が大きく、また高温時の圧縮永久歪が大きいという欠点を有し、加硫ゴムの用途に用いるにはまだ問題がある。また、加工性も劣り、そのままでは押出、射出等の成形が困難である。

本発明は、この様なブロック共重合体誘導体を含む組成物をシラン変性することにより、柔軟性に富み、高温時の圧縮永久歪および熱変形性が小さく、強度および成形加工性にすぐれたエラストマーを得ることのできる架橋性組成物およびその架橋体を提供するものである。

即ち、本発明の第1発明は、

(a) 一般式  $A + B - A)_n$

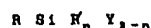
(ここで、Aはモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロック、Bは共役ジエンのエラストマー性重合ブロックであり、nは1~5の整数。) で表わされるブロック共重合体の水素添加誘導体100重量部、

(b) 炭化水素油10~400重量部、

(c) オレフィン系樹脂および/またはスチレン系樹脂0~200重量部、

(d) 無機充填剤0~900重量部

からなる組成物で、一般式



(ここで、Rはエチレン性不飽和炭化水素基また

は炭化水素オキシ基、R'は脂肪族飽和炭化水素基、Yは加水分解可能な有機基であり、nは0、1または2である。) で表わされる不飽和シラン化合物により変性されていることを特徴とする架橋性組成物である。

また、本発明の第2発明は、上記架橋性組成物をシラノール縮合触媒の存在下に水分と接触せしめることにより架橋され、沸騰キシレンによる10時間の抽出後、80メツシュの金網不通過の高分子ゲル分率が20~80重量%であることを特徴とする架橋体である。

上記のシラン化合物による変性は前記組成物中のシラン変性可能成分100重量部に対し、不飽和シラン化合物0.5~10重量部およびラジカル発生剤0.01~5重量部を添加し、ラジカル発生剤の分解温度以上に加熱することによつて行なうことができる。ここで、シラン変性可能成分とは上記(a)および(c)の成分である。

本発明に用いられる成分(a)の一般式  $A + B - A)_n$  のブロック共重合体における重合体ブロックAの

単量体はモノビニル置換芳香族炭化水素で、好ましくはスチレンであり、 $\alpha$ -メチルスチレン等も用いられる。重合体ブロックBにおける共役ジエン単量体はブタジエンもしくはイソブレンが好ましく、また、両者の混合物でもよい。重合体ブロックBを形成するためにブタジエンが単一の共役ジエン単量体として用いられる場合には、ブロック共重合体を水素添加して二重結合が飽和された後にエラストマー性を与えるためには、ポリブタジエンブロックにおけるミクロ構造中1, 2-ミクロ構造が20~80%となる重合条件を採用することが好ましく、より好ましくは1, 2-ミクロ構造が35~45%のものである。

ブロック共重合体中の重合体ブロックAの重量平均分子量は5000~125000、ブロックBは15000~250000の範囲にあることが好ましい。

本発明に用いられるブロック共重合体は、水素添加処理されたものである。水素添加処理は、例えば特公昭43-6636号公報、あるいは特公昭48-3555号公報に記載された方法により、

不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下に水素化される。水素化は共役ジエン重合体ブロックBが実質的に完全に水素化され、かつ、モノビニル置換芳香族重合体ブロックAの芳香族<sup>性</sup>不飽和結合の75%以上が水素化されるまで行われる。このようにして得られた水素添加誘導体の1つとして、シェル・ケミカル社より「KRATON-0」という商品名で市販されているものがある。

本発明で成分(b)として用いられる炭化水素油は炭素数20以上のナフテン系、パラフィン系の炭化水素を含む、一般にプロセスオイルと呼ばれるものであり、ゴムの軟化、増容、加工性向上等の目的で使用される炭化水素であれば任意に使用し得る。

成分(b)の炭化水素の配合量は、成分(a)100重量部に対し10~400重量部である。400重量部を超えた配合は、炭化水素のブリードアウトを生じ易く、最終製品の架橋体に粘着性を生ずるので好ましくない。また10重量部以下の配合では、本発明の架橋性組成物の製造時の処理加工性

およびその後の製品製造に際しての加工性に問題がある。特に好ましい配合量は100～300重量部である。

成分(a)として用いられるブロック共重合体水素添加誘導体は、すぐれたゴム弾性を有するが、押出成形が困難であるが成分(b)の添加により成形時の流動性が増し、加工性が向上する。

本発明においては更に成分(c)としてオレフィン系樹脂またはスチレン系樹脂を添加することができる。これらの樹脂は本発明の組成物中でハードセグメントとして働き、加工性を更に向上せしめると共に、架橋後の成形品の強度を高める。

成分(c)として用いられるオレフィン系樹脂としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1等のα-オレフィンを常法により単独または共重合の形で重合せしめて得られる樹脂である。

スチレン系樹脂としては、常法で得られるスチレン単独重合体(OP-P S)、一般に耐衝撃性ポリスチレン(HI-P S)と呼ばれるスチレン

剤を使用することができる。この無機充填剤は、増量剤として製品コストの低下を計ることができる利益がある。この無機充填剤としては、炭酸カルシウム、カーボンブラック、タルク、水酸化マグネシウム、マイカ、クレイ、硫酸バリウム、天然けい酸、合成けい酸(ホワイトカーボン)、酸化チタン等がある。カーボンブラックとしてはチャンネルブラック、ファーネスブラック等が使用できる。これらの無機充填剤のうち、炭酸カルシウムおよびファーネスブラックは経済的にも好ましいものである。

無機充填剤の配合量は、成分(a)100重量部に対し0～900重量部であり、好ましくは500重量部までである。900重量部を超える配合は引張特性の低下が著しく、かつ、硬度が高くなつて製品の柔軟性が失われ、ゴムのな感觸の製品が得られなくなる。

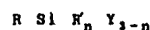
本発明において、上記の成分からなる配合物あるいは組成物をシラン変性するために用いられる不飽和シラン化合物は、一般式

#### 特開58-132032(4)

重合体マトリックス中に個々の分離した粒子としてエラストマー重合体を強化剤として含んでいるもの、更に、共重合体として、スチレンをオルソ-、メタ-、またはパラ-メチルスチレンもしくは2,4-ジクロルスチレンのような他のビニル芳香族化合物と、あるいはアクリロニトリル、メチルメタクリレートもしくはα-メチルスチレンのようなビニル芳香族化合物以外の共単量体と共重合させたものを使用することができる。これらのうちでも、成分(c)として特に好ましいものは、結晶性プロピレン単独重合体、結晶性プロピレン・エチレンランダムまたはブロック共重合体である。

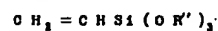
この成分(c)の配合量は成分(a)100重量部に対し0～200重量部である。200重量部を超えた配合は、得られる架橋体の硬度が高くなりすぎて柔軟性が失われ、ゴムのな感觸の製品が得られない。特に好ましい配合量は20～120重量部の範囲である。

本発明の実施に際しては成分(d)として無機充填



で表わされるシラン化合物である。ここで、Rはエチレン性不飽和炭化水素基または炭化水素オキシ基、R'は脂肪族飽和炭化水素基、Yは加水分解可能な有機基であり、nは0、1または2である。

具体的には、Rはビニル、アリル、イソプロペニル、ブテニル、シクロヘキセニル、シクロペンタジエニル、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピル等であり、R'はメチル、エチル、プロピル、デシル、フェニル等である。Yはメトキシ、エトキシ、ブトキシ、ホルミルオキシ、アセトキシ、プロピオニルオキシ、アルキルアミノ、アリールアミノ等の基から選ぶことができる。特に好ましいシラン化合物は



で表わされるものであつて、R'は炭素数が1～8、好ましくは1～4の炭化水素基である。具体的には、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン等で、特に好ましいものはビニルトリメトキシシ

ランである。

このような不飽和シラン化合物の使用量は、目的とする架橋体のゲル分率、およびシラン変性の反応条件、架橋条件等によつて決定されるべきであり、かなり広範囲に変化させることができるが、経済性および架橋反応前や反応中の取扱いの点から、一般にはシラン変性可能成分100重量部に対して0.5~10重量部、好ましくは1~7重量部が用いられる。使用量が0.5重量部より少ない場合には、製品としての架橋体に期待される耐熱変形性、高温における圧縮永久変形が得られない場合があり、また10重量部を超える過剰量を用いた場合には、架橋性組成物を成形する際の押出機等でヤケやブツの発生原因となるおそれがあるので注意を要する。

シラン変性のための反応は、溶融状態や溶液中での反応等一般的なグラフト手法を用いることができる。例えば溶融状態での反応手法は以下に述べるとおりである。

シラン変性すべき配合物を、ロール、ニーダー、

インターナルミキサー（バンバリーミキサー等）、単軸または二軸の押出機等の各機の汎用溶融混練機を用いて溶融し、溶融配合物中のシラン変性可能成分100重量部当たり0.5~10重量部の不飽和シラン化合物と0.01~5重量部のラジカル発生剤を添加し、100℃以上、溶融配合物の分解温度以下の範囲で、添加ラジカル発生剤の分解が起る温度、即ち、一般には150~250℃の温度で加熱混練して反応させることによつて変成物を得ることができる。

この場合、変性される配合物は必ずしも炭素配合物である必要はない。即ち、少なくとも成分(a)および成分(b)の前記割合のものであればよく、変性後に更に成分(a)、(b)、(c)、(d)を目的に応じて配合し、炭素配合にすることができ、その方が経済的である場合が多い。なお、成分(a)は必ず変性されるが、成分(b)、(c)、(d)は反応を受けないものもある。変性は、変性されるべき配合物を製造した後行つてもよいし、組成物の製造と同時に行つてもよい。

変性に際して用いられるラジカル発生剤は、反応条件下で、成分(a)および(b)によつては成分(c)に遊離ラジカル部位を発生させることのできるものであつて、特公昭48-1711号公報等に記されているようなすべてのラジカル発生性の化合物が使用できる。代表的なラジカル発生剤としては、例えばジクミルパーオキサイド、メープテルパーオキシオクテート、ベンゾイルパーオキサイド等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチレート等のアゾ化合物を挙げることができる。

ラジカル発生剤の配合量は、上記の如くシラン変性される配合物100重量部に対して0.01~5重量部、好ましくは0.1~2重量部が用いられる。ラジカル発生剤の量が0.01重量部未満では不飽和シラン化合物の組成物への反応量が少なくなり、高い架橋度を有する架橋体が得にくい場合があり、一方、多量のラジカル発生剤の添加は、過剰のフリーラジカル発生による化学架橋が進行したり、あるいは極度の分子切断をひき起したり

して、成形時の流れ特性が不良になつたり、成形品の外観を悪化せしめることがある。

本発明の架橋性組成物は、上記の如くして組成物をシラン変性することにより、あるいは直接シラン変性されたものに各成分を更に加えることにより得られる。本発明の架橋性組成物は熱可塑性であり、各組の成形法で成形することができる。得られた成形品は、シラノール結合残基の存在下で、水分を含有する雰囲気中、例えば大気中、水溶液中等で一定時間さらすことにより、架橋が進行する。即ち、いわゆる水架橋法が採用される。

本発明の架橋性組成物<sup>より</sup>水架橋法で架橋体を作る場合、シラノール結合残基を存在させる方法は例えば次のような方法を用いることができる。

(1) シラン変性されていない組成物を用い、シラノール結合残基を含有するマスターバッチを作り、本発明の架橋性組成物とドライブレンドする方法。ドライブレンドした混合組成物より所望の成形品、例えば型物、線状体、パイプ、シート等に成形される。

(2) 本発明の架橋性組成物を成形加工し、成形品をシラノール縮合触媒の水溶液またはエマルジョン中に浸漬する方法。

これらの方法でシラノール縮合触媒の導入された成形品は、大気中に放置することによつても、大気中の水分により水架橋が進行するが、一般には80℃前後の熱水中に数十時間浸漬することにより架橋を完了せしめる方法が採用される。

ここで用いられるシラノール縮合触媒は、シリコーンのシラノール間の脱水縮合を促進する触媒として使用される化合物が用いられる。このようなシラノール縮合触媒は、一般に、すず、亜鉛、鉄、鉛、コバルト等の金属のカルボン酸塩、有機塩基、無機酸、および有機酸等があり、具体的には、例えばジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジオクテート、酢酸第一すず、カプリル酸第一すず、ナフテン酸鉛、カプリル酸亜鉛、ナフテン酸コバルト等のカルボン酸塩、エチルアミン、ジブチルアミン、ヘキシルアミン、ピリジン等の有機塩基、硫酸、塩

酸などの無機酸、トルエンスルホン酸、酢酸、ステアリン酸、マレイン酸等の有機酸を挙げることができる。

シラノール縮合触媒の使用量は、本発明の架橋性組成物に対して0.001~10重量%程度、好ましくは0.03~5重量%の範囲である。(浸漬法の際の使用量は蛍光X線によりすずを分析し、検量線により求めることができる。)

このようにして得られた本発明の架橋体は成分(a)と成分(b)のゲル分率が20~90重量%であり、好ましくは30~80重量%である。ゲル分率が20重量%未満の場合は、期待される耐熱変形性および高温での圧縮永久歪が得られず、また90重量%を超えるゲル分率の場合、過度の架橋のため、架橋体の柔軟性が失われたり、引張伸びが著しく低下するなどの問題を生ずることがある。ここでゲル分率とは、架橋体を沸騰キシレンで10時間抽出した後、80メツシュの金網の不透過分より、その不透過分を焼いたときの灰分を差引いた重量で、成分(a)と成分(b)の合計量に対する重量

%である。

本発明のエラストマー状架橋体はすぐれたゴム弾性を有し、かつ、耐熱変形性にすぐれ、高温における圧縮永久歪が小さいので、従来加硫ゴムが用いられていた用途に利用することができる。即ち、各種電線被覆(絶縁、シース)、家電部品、自動車部品等の工業品および日用品の用途に応じて押出成形、フロー成形、射出成形等の方法を用いて、エラストマー状架橋体として最終製品とすることができる。具体的用途としては、各種のパッキン、ガスケット、屈曲性チューブ、ホース被覆、ウエザーストリッパー、屈曲性バンパー、サイドバンパー、各種モール、フィルターパネル、ランプハウジング、ワイヤーケーブル被覆、エアータインホース等を挙げることができる。

以下、実施例によつて本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例によつて制約されるものではない。

実施例において、各種の評価に用いた試験法は以下のとおりである。ただし、項目(1)~(6)の測定

試料はすべて温度200℃、圧力100kg/cm<sup>2</sup>のプレス成形によつて作られた厚さ2mmのシートより打抜いたものを用いた。

#### (1) ゲル分率(重量%)

水架橋後のサンプル1gを80メツシュの金網に入れ、溶媒としてキシレンを用い、ソフクスレー型抽出器により約10時間、沸点温度で抽出し、抽出液の重量(a)を測定する。次いで抽出液をろ過中では800℃に加熱し、重量変化がなくなつた時の灰分重量(b)を求める。ゲル分率を次式によつて算出する。

$$\text{ゲル分率} = \frac{\text{抽出液重量} - \text{灰分重量}}{1 \times \frac{\text{成分(a)重量\%} + \text{成分(b)重量\%}}{100}} \times 100$$

但し、上式において灰分があるのは成分(a)が配合されている場合である。

#### (2) 硬度(—)

JIS-K-6301、Aタイプ

#### (3) 引張強度(kg/cm<sup>2</sup>)

JIS-K-6301、試験片 3号形

#### (4) 引張伸び(%)

JIS-K-6301、試験片 3号形

## (5) 加熱加圧変形率〔%〕

加熱シリコンオイル中で試料(1cm×1cm×2mm厚)に荷重を印加し、かつ、試料の変形を測定できるようにした装置にて、試料を取付け、測定温度160℃および200℃で荷重3kgで1時間放置後、荷重を外し、10分後の厚さ変化率により得る。

## (6) 圧縮永久歪〔%〕

JIS-K-6301 100℃ 22時間

## (7) 射出成形性

射出成形機：5オンスインラインスクリーンタイプ。

金型：100mm×100mm×2mm厚シート

射出圧力：500kg/cm<sup>2</sup>

射出温度：230℃

金型温度：40℃

以上の条件で射出成形を行つたとき、100mm×100mm×2mm厚のシート成形が可能であり、デラミネーションや変形がなく、著しく外観を悪化

させるようなフローマークがない場合、射出成形性が良好であると判断した。

また、実施例に用いた各成分および薬品は次のとおりである。

## (1) 成分(a)：

シエルケミカル社製 KRATON-O 1651

(Brookfield粘度：20重量%トルエン溶液で2000 cps、77°F)

## (2) 成分(b)：

出光興産社製 ダイアナプロセスオイル (パラフィン系) PW-90

(動粘度：95.54 c. st. -40℃、11.25 c. st. -100℃、平均分子量：539、頭分析：C<sub>N</sub> 29.0%、O<sub>H</sub> 71.0%)

## (3) 成分(c)：

三井油化社製 ノーブレンMA-4

(プロピレンホモポリマー、MFR：ASTM-D-1238、荷重2.16kg、230℃で5g/10分) または

(c) プロピレン・エチレンブロックコポリマー

(常法重合による。エチレン含量：10重量%、MFR：ASTM

-D-1238、荷重2.16kg、230℃で1.5g/10分)

## (4) 成分(d)：

高級脂肪酸エステルで表面処理された、平均粒径2.5ミクロンの炭酸カルシウム

## (5) ラジカル発生剤：

日本油脂社製 ナイバーB

(ベンゾイルパーオキサイド、10時間半減期温度：74℃)

## (6) 不飽和シラン化合物：

ビニルトリメトキシシラン

## (7) シラノール縮合触媒：

ジブチルすずラウレート

## 実施例 1

成分(a)として100重量部のKRATON-O 1651と成分(b)として120重量部のPW-90とを1000重量部のトルエンに溶解し、その後スチームによりストリップングし、成分(a)と成分(b)からなるクラムを得た。このクラムを成分(c)として40重量部のポリプロピレンMA-4と共に、バンパリーミキサーを用い170℃で10分間、80rpmで混練し、シートカットしてベレットと

した。この組成物ベレットに対し、2重量%のビニルトリメトキシシランおよび0.5重量%のナイバーBを配合し、40mm径単軸押出機(L/D=24)を用いて190℃にて変性された架橋性組成物のベレットを得た。

この架橋性組成物のベレットをプレスシート成形と、射出成形とによつてそれぞれ厚さ2mmのシートを成形した。成形性は良好であつた。

これらのシートをジブチルすずラウレートの10重量%キシレン溶液に20℃で1分間浸漬した後、80℃の温水に20時間浸漬して架橋されたエラストマー状シート成形体を得た。

プレス成形シート架橋体について評価したところ、第1表に示すとおり、ゲル分率は54重量%、硬度56、引張強度82kg/cm<sup>2</sup>、引張伸び650%であり、加熱加圧変形率は160℃で11%、200℃で19%、100℃で22時間の圧縮永久歪は44%であつた。

## 比較例 1

実施例1におけるシラン変性前の成分(a)、(b)お



よび(c)からなる組成物のシートカットペレットを、そのままプレス成形シートと射出成形シートに加工した。射出成形性は良好であつた。

プレス成形シートについて評価した結果は第1表に示すとおり、硬度55、引張強度72 kg/cm<sup>2</sup>、引張伸び510%であり、加熱加圧変形率は160℃で83%、200℃で100%と大きく、また圧縮永久歪も73%であつた。実施例と比較することにより、シラン変性による架橋体とすることによつて耐熱変形性が大幅に向上し、高温圧縮永久歪が著しく改善され、更に引張強度および引張伸びも改良されたことがわかる。

#### 実施例2

実施例1と同様にして、成分(a)100重量部と成分(b)140重量部とからなるクラムを得、40重量部のMA-4と、更に成分(d)として170重量部の炭酸カルシウムを加えて、実施例1と同一条件でパンバリーミキサーで混練し、シートカット組成物を得た。

この組成物100重量部に、ビニルトリメトキ

前の組成物を用いた)を架橋性組成物100重量部に対し5重量部(シラノール結合触媒量として0.05重量%)をドライブレンドし、射出成形シートを得た。射出成形性は良好であつた。

また、変性組成物と触媒マスターバッチとをロールにてブレンドした後、プレス成形によりシートに加工した。

これらのシートは、そのまま80℃の温水に20時間浸漬してエラストマー状の架橋体を得た。評価結果は第1表に示すとおり、実施例2の架橋体と同様の良好なものであつた。

#### 実施例4

100重量部の成分(a)に対し、成分(b)を300重量部とし、成分(c)としてMA-4の代わりにプロピレン・エチレン共重合体を130重量部用いた他は実施例1と同様に処理し、変性されたペレット状の架橋性組成物を得た。

この架橋性組成物ペレットを射出成形シートおよびプレス成形シートに加工成形し、実施例1と同じ方法で温水架橋して、エラストマー状架橋体

#### 特開昭58-132032(B)

シシラン2重量部、ナイパーB0.5重量部を配合して、実施例1と同じく単軸押出機で変性されたペレットを得た。このペレットよりプレス成形シートと射出成形シートを加工した。

これらのシートを実施例1と同様に温水架橋を行ない評価した。評価結果は第1表に示すとおりである。

#### 比較例2

実施例2の組成物をシラン変性を行わずにプレス成形シートと射出成形シートに成形した。その評価結果は第1表に示すとおりである。

射出成形性は良好であつたが、加熱変形および高温圧縮永久歪とも極めて大きかつた。これに対し、シラン変性によつて架橋を行つた実施例2の架橋体は耐熱変形性、高温圧縮永久歪はともに良好であつた。

#### 実施例3

実施例2と同じ変性架橋性組成物のペレットに対し、予め用意したジブチルすずジラウレート1重量%のマスターバッチ(ポリマーとしては変性

を得た。その評価結果は第1表に示すとおり、耐熱変形性、高温圧縮永久歪はともに良好であつた。比較例3

成分(c)のプロピレン・エチレン共重合体の配合量を250重量部に増加した他は、すべて実施例4と同様にして架橋性組成物とし、シートに成形し、温水架橋を行なつた。得られた架橋シートを評価した結果を第1表に示す。

得られた架橋体は硬度が82と高く、また加熱加圧変形率、高温時の圧縮永久歪などの品質が不十分であつた。

#### 実施例5

実施例1において、100重量部の成分(a)に対し、成分(b)100重量部を、実施例1と同じくトルエンに溶解し、その後スチームストリップングし成分(a)と成分(b)からなるクラムを得た。この組成物に対し、2重量%のビニルトリメトキシシランおよび0.5重量%のナイパーBを配合し、40mm押出機(L/D=24)を用いて190℃にて変性された架橋性組成物のペレットを得た。

この架橋性組成物のペレットをプレスシート成形と射出成形シートに加工した。

これらのシートを実施例1と同じ温水架橋を行ない評価した。評価結果は第1表に示すとおりである。

#### 実施例6

実施例1と同様にして、成分(a)100重量部と成分(b)140重量部とからなるクラムを得、これに成分(d)として70重量部の炭酸カルシウムを加え、実施例1と同一条件でパンバリーミキサーで混練し、シートカット組成物を得た。

この組成物100重量部に、ビニルトリメトキシシラン2重量部、ナイパーB0.5重量部を配合して、実施例1と同じく単軸押出機で変性されたペレットを得た。このペレットよりプレス成形シートと射出成形シートを加工した。

これらのシートを実施例1と同じ温水架橋を行ない評価した。評価結果は第1表に示すとおりである。

第1表

		実施例 1	比較例 1	実施例 2	比較例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 3	実施例 5	実施例 6	
配合組成 (	KRATON-01651	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	P W - 9 0	120	120	140	140	140	300	300	100	140	
	M A - 4	40	40	40	40	40	—	—	—	—	
	P-E 共重合体	—	—	—	—	—	130	250	—	—	
	炭酸カルシウム	0	0	170	170	170	0	0	—	70	
不飽和シラン化合物による変性		有	無	有	無	有	有	有	有	有	
シラノール触媒による温水架橋		有	無	有	無	有	有	有	有	有	
射 出 成 形 性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	
架橋体評価面	ゲル分率 (重量%)		54	0	77	0	64	30	18	43	32
	硬 度		56	55	66	65	67	55	62	30	47
	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )		82	72	65	48	65	75	100	95	63
	引張伸度 (%)		650	510	680	600	650	700	650	850	900
	加熱加圧変形率 (%)	160℃	11	63	5	77	4	25	32	13	8
		200℃	19	100	10	100	6	40	55	16	11
	圧縮永久変形率 100℃22時間		44	73	42	78	41	47	55	43	45

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 57 年特許願第 13948 号 (特開 昭 58-132032 号, 昭和 58 年 8 月 6 日 発行 公開特許公報 58-1321 号掲載) については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 ( 3 )

Int. Cl. 1	識別記号	序内整理番号
C08L 9/06	CAM	6681-4J
C08K 9/06		6681-4J
C08L 23/02		6609-4J
25/06		7602-4J
91/02		6958-4J

手続補正 (自発)

昭和58年 7月 4日

特許庁長官 志 賀 孝 昭

- 1 事件の表示  
昭和57年 特許願 第013948号
- 2 発明の名称  
架橋性組成物およびその架橋体
- 3 補正をする者  
事件との関係 特許出口人  
住所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号  
名称 (805) 三 菱 油 化 株 式 会 社  
代表取締役 吉 田 正 樹
- 4 代理人 〒180  
住所 東京都新宿区西新宿7丁目11番15号  
ミヤコビル 電話 (03) 369-2835  
氏名 (7808) 弁 理 士 岸 田 桂 一 郎
- 5 補正命令の日付
- 6 補正により追加する発明の箇
- 7 補正の対象  
明細書の「発明の詳細な説明」の□
- 8 補正の内容



- (1) 明細書第 9 頁第 14 行の「重量」を「微」に訂正する。
- (2) 同第 10 頁第 4 ~ 5 行の「75% 以上」を「25% 以下」に訂正する。
- (3) 同第 31 頁末行の後に次の文を加入する。  
「実施例 7  
成分(a)として100 重量部の KRATON-G 1851、  
成分(b)として 120 重量部の PH-90、成分(c)として40 重量部のポリプロピレン HA-4、およびこれらの成分(a)、(b)、(c)の合計に対して 2 重量部のナイパー-B および 0.5 重量部のフェノール系安定剤 (チバガイギー社製イルガノックス 1010) をヘンシェルミキサーにて 3 分間混合し、その後 4500 回転二軸挤出機を用いて 200 °C にて変性された架橋性組成物のペレットを得た。  
この架橋性組成物のペレットを用いて実施例 1 と同様の評価を実施した。結果は第 1 表に示すとおり良好であった。」
- (4) 同第 32 頁の第 1 表を別紙のとおりに訂正する。

第 1 表

		実施例 1	比較例 1	実施例 2	比較例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 3	実施例 5	実施例 6	実施例 7	
配合組成 (重量部)	KRATON-G1851	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	PW-80	120	120	140	140	140	300	300	100	140	120	
	MA-4	40	40	40	40	40	-	-	-	-	40	
	P-E 共重合体	-	-	-	-	-	130	250	-	-	-	
	炭酸カルシウム	-	-	170	170	170	-	-	-	70	-	
不飽和シラン化合物 による変性		有	無	有	無	有	有	有	有	有	有	
シラノール触媒による 縮水架橋		有	無	有	無	有	有	有	有	有	有	
耐 出 成 型 性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	
架 橋 体 質  評 価	ゲル分率(重量%)		54	0	77	0	84	30	18	43	52	58
	硬 度		58	55	88	85	87	55	82	30	47	57
	引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )		82	72	85	48	85	75	100	85	83	85
	引張伸度(%)		850	510	880	800	850	700	850	850	800	820
	加熱加圧	180℃	11	83	5	77	4	25	32	13	8	10
		200℃	18	100	10	100	8	40	55	18	11	17
	圧縮永久歪(%) 100℃、22時間		44	73	42	78	41	47	55	43	45	41